

К ВОПРОСУ О ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЯХ В СЛЮДЕ НА ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЕ

К. А. ВОДОПЬЯНОВ

Введение

Изучение диэлектрических свойств слюды интересно по двум причинам—они способствуют выяснению механизма диэлектрических потерь в сложных кристаллах, какими является слюда, и дают характеристику наиболее распространенного электроизоляционного материала в электро-радиотехнической промышленности.

Слюда по химическому составу и строению кристаллической решетки имеет очень много общего с тальком, каолином и минералами.

В кристаллических телах типа слюды кремнекислородные тетраэдры образуют параллельные друг другу плоские листы. Б. М. Тареев [1] указывает, что структура талька обычно берется за основу при выяснении структур кристаллов типа слюды. Структура слюды от структуры талька отличается тем, что в ней заменен один из четырех атомов кремния на атом алюминия.

Кристаллы талька и слюды содержат в качестве структурного элемента гидроксильные группы ОН. В зависимости от силы связи этих гидроксильных групп в решетке кристалла диэлектрическая поляризация, обусловленная ориентацией диполей ОН в переменном электрическом поле, должна иметь то или другое значение.

Нами [2] было показано, что в кристаллическом тальке имеются температурно-частотные максимумы угла диэлектрических потерь. Механизм диэлектрических потерь, обусловленный ориентацией гидроксильных групп кристаллизационной воды, имеет релаксационный характер. Подобные же закономерности наблюдались нами [3] и для слюды флогопита некоторых месторождений.

Представляет интерес выяснить природу диэлектрических потерь в слюде мусковите и флогопите с учетом количественных и качественных характеристик кристаллизационной воды и минералогических включений.

Диэлектрические свойства слюды мусковита и флогопита

В результате исследования диэлектрических потерь в слюде мусковите при высокой частоте нами [5] показано, что для чистого мусковита абсолютное значение угла диэлектрических потерь, измеренное перпендикулярно плоскости спайности, порядка 10^{-5} радиана. В широком диапазоне частот угол потерь не меняется. Наличие примесей в виде минералогических включений увеличивает угол потерь, абсолютное значение которого возрастает с уменьшением частоты.

Для чистого мусковита абсолютное значение угла диэлектрических потерь, измеренное параллельно плоскости спайности, порядка 10^{-4} радиана. С уменьшением частоты угол потерь немного возрастает. Наибольшее

возрастание угла потерь с понижением частоты наблюдается у слюд, имеющих минеральные включения.

Влияние температуры на угол потерь чистого мусковита невелико, угол диэлектрических потерь пятнистой слюды возрастает при нагревании, и особенно сильно в случае, когда электрическое поле приложено параллельно плоскости спайности.

Диэлектрическая проницаемость чистой слюды мало зависит от температуры, у пятнистой слюды она уменьшается с повышением температуры.

На основании вышеизложенных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы.

Природа диэлектрических потерь слюды мусковита в области высоких частот в случае, когда электрическое поле приложено перпендикулярно плоскости спайности отлична от омических потерь. В зависимости от частоты и температуры у пятнистой слюды могут проявляться диэлектрические потери не только омического характера, но и релаксационного за счет слабо связанных ионов примесей.

Диэлектрические потери релаксационного характера за счет ориентации гидроксильных групп ОН не проявились, очевидно, вследствие того, что группы ОН сильно закреплены в решетке кристалла слюды мусковита.

Исследования температурной зависимости угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости в непрокаленных и прокаленных при температуре 600°C образцах слюды мусковита, проведенные в нашей лаборатории А. П. Изергиным [4] на технической и звуковой частотах, показали, что в прокаленных образцах наблюдаются максимумы угла потерь и соответствующие им переломы в частотном ходе диэлектрической проницаемости. Следовательно, при термической обработке мусковита в нем ослабили силы связи полярных молекул кристаллизационной воды, что облегчило их ориентации в переменном электрическом поле.

Е. К. Лашев [6], анализируя качества слюды флогопита различных месторождений, сделал общий вывод, что памирский флогопит значительно лучше Алданского, а последний лучше Слюдянского. Сравнительная характеристика электрических, механических и тепловых свойств этих слюд приведена в табл. 1.

Из этой таблицы видно, что наименьший угол диэлектрических потерь имеют наиболее нагревостойкие памирские флогопиты, обладающие более высокими механическими свойствами по сравнению с менее нагревостойкими флогопитом Алданского и Слюдянского месторождений.

Приведенные в табл. 1 экспериментальные данные Лашева не имеют теоретического обоснования.

Непонятно, почему памирские флогопиты отличаются от флогопитов других месторождений.

По данным химического анализа, памирский флогопит отличается от флогопитов других месторождений только меньшим содержанием кристаллизационной воды.

Мы считаем, что количественная и, главным образом, качественная характеристика полярных молекул кристаллизационной воды в слюде флогопите определяет в какой-то мере ее физические свойства. Качественная характеристика флогопита определяется значениями энергии активации полярных молекул кристаллизационной воды или их радикалов. От величины энергии активации полярных молекул в слюде флогопите зависит ее нагревостойкость. Основными показателями нагревостойкости флогопита являются вспучиваемость и обезвоживание.

Высказанные нами соображения о роли кристаллизационной воды в флогопите хорошо подтверждаются экспериментальными данными, представленными в табл. 1, из которой видно, что максимум вспучивания и количество выделенной воды в интервале температур 600—1000°C у па-

мирового флогопита в пять раз меньше, чем у слюдянского. Основная масса кристаллизационной воды у памирского флогопита выделяется в интервале температур 1000—1200°C, что свидетельствует о сильной связи полярных молекул с основными структурными элементами кристаллической решетки слюды флогопита.

Таблица 1

Характеристика флогопитов

Свойства	Слюдянка	Алдан	Памир
Прочность на сжатие шайб, кг/см ²	4120	4837	5673
Твердость, сек	55	65	97
Прочность на срез, кг/мм ²	10,0	10,5	13,2
Температура наибольшего вспучивания, °C	897	988	1066
Максимум вспучивания, %	707	224	148
Количество выделенной воды при нагревании, % от общего ее содержания в интервале температур			
60—800°	11,0	4,2	5,2
800—1000°	35,7	17,1	5,6
1000—1200°	37,6	63,0	70,8
Угол потерь ($f = 3 \cdot 10^5$ эд)	0,0043	0,0031	0,00040
Диэлектрическая проницаемость	6,0	6,6	6,2

Обычно степень обезвоживания флогопита характеризуют выделившейся водой в флогопитах от общего ее содержания. При этом принимается во внимание гигроскопическая и кристаллизационная вода. Мы считаем, что для характеристики физических свойств флогопита необходимо учитывать только кристаллизационную воду, которая выделяется из кристалла при температурах выше 600°C. Гигроскопическая вода испаряется из флогопита в области температур 100—300°C.

Гигроскопическая или молекулярная вода может повысить диэлектрические потери за счет увеличения проводимости, однако они будут заметными только на низкой частоте, на высокой частоте они будут значительно меньше релаксационных потерь, обусловленных ориентацией полярных молекул кристаллизационной воды. При сверхвысоких частотах возможно значительное увеличение потерь за счет слабо связанных полярных молекул гигроскопической воды. Однако, насколько нам известно, опытов по исследованию диэлектрических потерь в флогопите на сверхвысокой частоте никто еще не производил.

Таким образом, правильным будет определять качественные характеристики флогопита не по признакам месторождений, а по их физико-химическим данным. Такими данными являются качественная характеристика кристаллизационной воды и нагревостойкость. Эти показатели в основном обуславливают величину и характер зависимости угла потерь от темпера-

туры и частоты. Следовательно, угол диэлектрических потерь является важным показателем физических свойств слюды, т. е. он может служить основным критерием оценки флогопита, как диэлектрика.

По этим признакам можно считать, что не только памирский флогопит обладает высокими электрическими, тепловыми и механическими свойствами, но и все другие слюды, в первую очередь с незначительным содержанием (меньше одного процента) кристаллизационной воды. Примером служит исследованный нами флогопит Алданского (Медведевка) месторождения; его электрические и механические свойства, как видно из табл. 2, близки к памирскому флогопиту и слюде мусковита 2 и 3 сорта.

Т а б л и ц а

Электрические и механические свойства слюды	Флогопиты			Мусковит 2 и 3 сорта
	Алданский (Медведевка)	Памирский	других месторождений	
Твердость, сек	109	97	60	111
Прочность на срез, кг/см ²	21	13,2	10	27
Диэлектрическая проницаемость	5,7	6,2	4,5—6,5	6—7
$\operatorname{tg} \delta$ ($f = 10^6$ ц)	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$(3-15) \cdot 10^{-3}$	$(2-4) \cdot 10^{-4}$
Электропроводность	10^{14}	10^{14}	$10^{13}-10^{14}$	10^{15}

Анализ экспериментальных данных, характеризующих диэлектрические свойства слюды флогопита [3], приводит к следующим выводам.

Абсолютное значение угла диэлектрических потерь флогопита зависит от следующих факторов: а) химического состава—возрастание угла потерь пропорционально количественному содержанию воды, главным образом кристаллизационной; б) частоты электрического поля—угол потерь имеет максимум в области звуковых частот; в) температуры—в интервале температур 15—200°C угол потерь имеет максимум, величина которого тем больше, чем толще образец и чем меньше частота.

Изменение угла диэлектрических потерь при нагревании и охлаждении обратимы в температурном интервале 15—200°C. С повышением частоты наблюдается смещение максимума угла потерь в сторону высоких температур.

Диэлектрическая проницаемость в зависимости от температуры изображается кривой, имеющей перелом в интервале температур, где угол потерь имеет максимум.

Закономерности диэлектрических свойств слюды флогопита могут быть объяснены на основании представлений о возможности ориентации полярных молекул кристаллизационной воды или их гидроксильных групп.

Сравнительная характеристика диэлектрических свойств слюды мусковита и флогопита

В табл. 3 приведены полученные нами основные качественные характеристики диэлектрических свойств мусковита и флогопита в зависимости от толщины образцов, частоты электрического поля и температуры.

Абсолютное значение угла потерь у чистого мусковита во много раз меньше, чем у других слюд, имеющих включения. Угол потерь не зависит

от толщины образца, частоты и температуры в широком их интервале. Диэлектрическая проницаемость от вышеуказанных факторов немного меняется.

Слюда мусковит с включениями в виде черных и желтых пятен имеет примерно одинаковые характеристики, отличие заключается только в характере зависимости угла потерь и диэлектрической проницаемости от температуры. В случае черного пятна наблюдается увеличение угла потерь.

Т а б л и ц а 3

	Сорт слюды	Толщина образца, мм	Характеристика зависимости от									
			Частота 10^6 цз		уменьшения тол- щины образца		уменьшения частоты		увеличения темпе- ратуры			
			$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	ϵ	$\text{tg } \delta$	ϵ	$\text{tg } \delta$	ϵ	$\text{tg } \delta$	ϵ	$\text{tg } \delta$	ϵ
1	Мусковит чистый	0,52	0,58	6,76	не зависит	незначи- тельно понижа- ется	не зависит до 10^6 цз , а потом нем- ного возра- стает	не зависит	возрастает свыше 300°C	немного умень- шается		
2	Мусковит с включением (черное пятно)	0,52	5,8	5,45	возра- стает	заметно понижа- ется	возрастает, особенно за- метно ниже 10^6 цз	немного понижа- ется	возрастает свыше 100°C	немного умень- шается		
3	Мусковит с включением (желтое пятно)	0,52	9,3	6,15	возра- стает	заметно понижа- ется	возрастает, особенно за- метно ниже 10^6 цз	немного понижа- ется	возрастает, возможно имеется максимум	имеется перелом		
4	Флогопит—Медведевка (Алдан)	0,52	3,4	5,72	не зависит	незначи- тельно понижа- ется	немного возрастает, заметно ни- же 10^6 цз	немного возра- стает	имеется максимум	имеется перелом		
5	Флогопит № 3 (Слю- дянка)	0,52	32,7	4,50	немного возра- стает	незначи- тельно понижа- ется	при звуко- вых часто- тах имеется максимум	имеется перелом	имеется макси- мум	имеется перелом		
6	Флогопит № 4 (Слю- дянка)	0,52	155,0	5,80	возра- стает	заметно понижа- ется	возрастает (измерений при звук. частотах)	немного возра- стает	имеется максимум	имеется перелом		

и диэлектрической проницаемости с повышением температуры, для желтого пятна наблюдается также возрастание, но возможен и максимум угла потерь и перелом на кривой диэлектрической проницаемости. По нашему мнению, слюда мусковит с желтым пятном должна вести себя аналогично флогопиту различных месторождений, в которых наблюдаются температурные максимумы угла потерь и соответствующие изменения диэлектрической проницаемости.

Характер температурно-частотной зависимости угла потерь слюды флогопита разных сортов почти одинаковый, различны только абсолютные значения.

Слюда мусковит обладает значительно лучшими электрическими и механическими свойствами, чем флогопит. С другой стороны, у мусковита нагревостойкость ниже, чем у флогопита и, кроме того, не наблюдается связи между механическими свойствами и тепловой стойкостью, которая имеет место в флогопите.

Физические свойства флогопита и закономерности в диэлектрических потерях в зависимости от температуры и частоты мы связываем с наличием кристаллизационной воды и ее энергией активации полярных молекул. Степень закрепленности полярных молекул кристаллизационной воды с основными структурными элементами кристаллической решетки флогопита мы связывали с ее нагревостойкостью.

Чем же объяснить разные закономерности в характеристике диэлектрических потерь у мусковита и флогопита. Большое количество кристаллизационной воды и низкое значение нагревостойкости у мусковита находится, на первый взгляд, в противоречии с нашими представлениями о роли кристаллизационной воды.

На самом деле по химическому составу слюда мусковит отличается от флогопита. В ней имеется больше алюминия, а в флогопите магния. Замена магния алюминием, как известно, обуславливает большую химическую стойкость мусковита [6], что повышает электрические и механические свойства слюды мусковита. Кроме того, чистая слюда мусковит имеет узкий температурный интервал максимального выделения кристаллизационной воды, что свидетельствует о ее однородности. На этом основании можно считать, что вплоть до 600—700°C в мусковите имеется малое число слабо связанных полярных молекул, что обуславливает высокие качества мусковита.

В интервале же температур 600—700°C происходит резкое расслабление сил связи между полярными молекулами кристаллизационной воды и структурными элементами решетки. Это приводит к бурному выделению воды, в результате чего мусковит резко ухудшает свои электрические и механические свойства.

Таким образом, исходя из данных о кристаллической структуре мусковита и флогопита, химическом составе, характере включений, тепловых и механических свойствах, можно принять, что природа диэлектрических потерь у мусковита и флогопита одинакова. Только при одних условиях (частоты и температуры) проявляются потери, обусловленные проводимостью, а при других—релаксационными процессами, обусловленными смещением слабо связанных ионов примеси, а также ориентацией гидроксильных групп. Энергия активации последних зависит от энергетических связей в кристаллической решетке.

Сделанные нами выводы о природе диэлектрических потерь в слюде представляют интерес не только для характеристики электрических свойств слюды, но и для получения новых высококачественных диэлектриков типа слюдянита и микалекса. При их изготовлении необходимо производить термическую обработку слюдяного порошка так, чтобы или совсем удалять

полярные молекулы кристаллизационной воды, или увеличивать их энергию связи с другими компонентами наполнителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Тареев. ВЭП., № 3, 1943.
2. К. А. Водопьянов. ЖТФ, 24, вып. 1, 1954.
3. К. А. Водопьянов. Труды СФТИ, 7, вып. 2, 1947.
4. А. П. Изергин. Автореферат диссертации, Томск, Университет, 1955.
5. К. А. Водопьянов. Электричество, № 11, 1950.
6. Е. К. Лашев. Слюда, Москва, 1948.

Сибирский физико-технический
институт.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
5	15 сверху	Зинерман	Зингерман
9	2 снизу	пробивкой напряженности	пробивной напряженностью
13	4 сверху	$\varepsilon_m \cong 4 \frac{h}{2\pi}$	$\varepsilon \cong 4 \frac{h}{2\pi} \omega$
24	подпись под рисунком	рис.	рис. 9.
50	14 сверху	$\frac{1}{M_L^{a\kappa}} = \left\{ \frac{1}{M} \right.$	$\frac{1}{M_L^{a\kappa}} = \left\{ \frac{1}{M_-} \right.$
53	10 сверху	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$
57	5 сверху	$\left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}}\right) e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2}$	$\left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}}\right) e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2}$
64	Уравнение (87)	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{1}{l_0}}$	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{l_1}{l_0}}$
65	18 снизу	$I \div 2\varepsilon_p$	$I + 2\varepsilon_p$
85	7 снизу	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-}$	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-2}$
111	2 сверху	производимости	проводимости
111	8 и 10 сверху	активизации	активации
120	5 сверху	прочности химического	прочности от химического
135	литерат. 6	стр. . .	стр. 113
147	11 снизу	$\varepsilon \cong 1000$	$\varepsilon \approx 1000$
148	подпись к рис. 4.	<i>Иразр. Ипроб.</i>	<i>Иразр. / Ипроб.</i>
204	рис. 1	KbBr	RbBr
253	подпись к рис. 6	$2 - f = 4 \cdot 10^3 \text{ гц}; 3 - f = 10^2 \text{ гц}$	$2 - f = 4 \cdot 10^2 \text{ гц}; 3 - f = 10^3 \text{ гц}$
273	7 сверху	KCl	KCl
290	подпись к рис. 4	210 ⁵	2.10 ⁵
294	1 снизу	от 10	от 10 ⁻⁴ при $f = 2 \cdot 10^7$ до 6 10
282		таблица	таблица 2
324	3 сверху	стр. 269	стр. 251
336	16 снизу	[3,4]	[3]
337	10 сверху	[5]	[4]
337	4 снизу	[6]	[5]
337	1 снизу	[7]	—
338	2 сверху	[8]	[6]
338	4 и 5 сверху	[9,10]	[7,8]
339	8 снизу	[11,12]	[9,10]
340	14 сверху	[13]	[11]
347	23 снизу	[14]	[12]
347	3,4 снизу	[15]	—
348	17 снизу	[16]	[13]
350	4 сверху	$\psi_\varphi [M] x = \text{Const}$	$\psi_\varphi [M] x = \text{Const}$
451	1 снизу	механический	технический